ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 17 AOUT 1949.

PRÉSIDENCE DE M. GABRIEL BERTRAND.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à MM. **Bertil Lindblad**, Correspondant de l'Académie, Directeur de l'Observatoire de Stockholm, **Marcel Gilles Jozef Minnaert**, Professeur à l'Université d'Utrecht, **Jan Hendrik Oort**, Professeur à l'Université de Leyde, **Svante Elis Strömgren**, Professeur à l'Université de Copenhague, qui assistent à la séance.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur une propriété singulière de la limite d'une espérance mathématique.* Note de M. **Émile Borel**.

Considérons deux joueurs Pierre et Paul, qui conviennent de jouer à un jeu équitable, tel que pile ou face, un certain nombre de parties, dont le maximum est fixé à n, Pierre ayant cependant le droit d'arrêter le jeu avant que ce maximum soit atteint.

Pierre a, d'autre part, le droit de fixer les enjeux, et les fixe à $(k+1)2^{k-1}$ à la $k^{\text{ième}}$ partie; il termine le jeu dès qu'il a gagné une partie; son gain net est 2^k si cette première partie qu'il gagne a le rang k. Si cependant Pierre perd les n parties et dans ce cas seulement, Paul sera gagnant et son gain sera $n2^n$. On peut appeler cette martingale, martingale de Saint-Pétersbourg ([1]).

Les privilèges accordés à Pierre ne modifient pas le caractère équitable de chaque partie, ni de l'ensemble des n parties et il est aisé de vérifier que les espérances mathématiques de gain et de perte sont égales pour les deux joueurs. Pierre peut gagner à l'une quelconque des n parties, après avoir perdu les parties précédentes; en ce cas son gain net est 2^k, si la partie qu'il gagne a le rang k; la probabilité pour qu'il en soit ainsi étant $1/2^k$, son espérance mathématique correspondante est donc l'unité; son espérance mathématique

---

([1]) *Voir* ma Note, *Le paradoxe de Saint-Pétersbourg* (*Comptes rendus*, 229, 1949, p. 404).

totale E est donc, en cas de gain,

$$E = 1 + 1 + \ldots + 1 = n,$$

car le nombre des termes est égal au nombre n maximum des parties.

De son côté Paul ne peut gagner que s'il gagne les n parties ; la probabilité est $1/2^n$ et le gain $n.2^n$; son espérance mathématique E' est donc, en cas de gain,

$$E' = \frac{1}{2^n} . n . 2^n = n.$$

L'espérance mathématique réelle de Pierre sera E — E' et celle de Paul E' — E ; elles sont toutes deux nulles, conséquence du fait que le jeu est équitable.

Tout cela est très élémentaire et je m'excuse de l'avoir rappelé ; mais supposons maintenant que le nombre des parties ne soit pas fixé d'avance et que Pierre ait le droit de prolonger le jeu aussi longtemps qu'il le veut. Les nombres E et E' augmentent alors indéfiniment avec n et restent constamment égaux entre eux, la différence E — E' étant donc constamment nulle et ayant pour limite zéro pour n infini. Doit-on en conclure que le jeu reste équitable et que les chances de gain des deux joueurs restent égales ? Il est évident qu'il n'en est rien et que Pierre est certain de gagner, car il est impossible, s'il parie toujours pour pile, que face sorte indéfiniment. Bien entendu, si l'on se place au point de vue concret, et non au point de vue abstrait du mathématicien, on doit regarder comme impossible, s'il n'y a pas de tricherie, que face sorte un milliard de fois de suite ; un tel miracle est aussi impossible que le miracle des singes dactylographes ou que le miracle de Jeans, il n'est cependant pas théoriquement impossible ; mais, même pour le mathématicien résolu à ignorer toutes les contingences réelles, il est *impossible* que face soit amené consécutivement une *infinité* de fois ; d'autre part, d'après les conventions faites, Paul ne peut avoir un gain que si le jeu s'arrête et nous avons supposé qu'il ne s'arrête pas avant le gain de Pierre.

Il en résulte que si l'espérance mathématique E augmente indéfiniment avec n et devient donc infinie, au sens mathématique du terme, pour n infini, il n'en est pas de même de E'. En effet E' se présente sous la forme de deux facteurs dont l'un tend vers zéro, tandis que l'autre augmente indéfiniment ; mais, pour calculer la *vraie valeur* de E' pour n infini, on n'a pas le droit d'employer les méthodes usuelles de l'algèbre, en raison de la signification du terme qui devient nul et qui représente une probabilité. Si cette probabilité est rigoureusement nulle, l'événement favorable est impossible et par suite l'espérance mathématique est nulle quelle que soit l'énormité ou même l'infinitude du gain hypothétique.

Si nous convenons de désigner par série de parties l'ensemble des parties qui se termine par le gain de Pierre et si nous supposons que Pierre et Paul

jouent un très grand nombre de séries, la probabilité pour qu'une de ces séries soit infinie reste nulle, quelque grand que soit leur nombre; elle resterait même nulle dans le cas d'une infinité dénombrable de séries.

Lorsqu'on dit que l'espérance mathématique de Pierre est infinie, cela veut dire que la moyenne de ses gains augmente indéfiniment lorsque le nombre des séries augmente indéfiniment; la croissance de cette moyenne est d'ailleurs très lente, car elle est comparable à celle du logarithme du nombre des séries.

Rappelons que tous ces résultats sont obtenus en nous plaçant au point de vue des mathématiciens, qui fut notamment celui de Joseph Bertrand, c'est-à-dire en faisant abstraction des contingences qui ne permettent pas d'envisager un nombre de séries de parties dont la durée dépasserait celle de la vie humaine, ni le payement de sommes correspondant à des milliards de tonnes de métaux précieux. Si l'on admet ces limitations pratiques, on sera conduit à fixer un maximum pour les enjeux et pour le nombre de parties d'une série, ainsi que pour le nombre des séries. La probabilité pour que Paul gagne au moins une série sera alors généralement faible, mais non rigoureusement nulle. Les conclusions dépendront alors du fait que cette probabilité sera ou non considérée comme négligeable.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle étude des αα'-diméthylcyclohexanones et cyclohexanols.* Note (*) de MM. **Pierre Anziani**, **Raymond Cornubert** et **Michel Lemoine**.

Il a été précédemment décrit deux αα'-diméthylcyclohexanols qui ont été considérés comme répondant aux structures I*a* F 42° et II*a* F 52°,5 ([1]) (ces structures vont être ici confirmées) et il a été établi que les αα'-diméthylcyclohexanones *cis* et *trans* constituent un mélange en équilibre ([2]). De nouvelles recherches ont apporté les précisions suivantes :

CH_3 A CH_3 (I) — CH_3 CH_3, A (II) — CH_3, A CH_3 *m* (III)

CH_3 CO CH_3 (IV)

(*a* : A = OH, *b* : A = NH_2).

(*) Séance du 8 août 1949.

([1]) R. Cornubert, P. Anziani et P. Hartmann, *Bull. de la Soc. chim.*, 1947, p. 402; P. Anziani, A. Aubry et R. Cornubert, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 878.

([2]) R. Cornubert, P. Anziani, M. De Demo, R. Joly, P. Robinet et R. André, *Bull. de la Soc. chim.*, [5], 12, 1945, p. 367.

I. *αα′-diméthylcyclohexanols.* — Le troisième alcool, entrevu dans l'action de l'acide nitreux sur l'amine provenant de l'oxime F 119° de la cétone *trans*, a été cette fois effectivement préparé par cette technique. Cet alcool s'est révélé stériquement homogène; il n'a en effet engendré que le dinitrobenzoate F 98° (et non 93° comme il a été indiqué précédemment) et s'est présenté en cristaux F 30-32°,5 conduisant à un phényluréthanne très difficile à faire cristalliser F 57-58°.

De plus, s'il a été établi antérieurement que l'alcool F 42° est totalement transposable en l'alcool F 52° par chauffage à 200° avec du sodium, ce qui a fait attribuer provisoirement la structure I*a* au premier et la structure II*a* au second, il a été observé ici que le chauffage de l'alcool F 30-32°,5 avec du sodium à 200° pendant 50 heures, conduit intégralement à l'alcool F 52°. Il en résulte que, dans cette dernière opération (III → II) c'est le groupe méthyle *m* qui se transpose et non l'hydroxyle. Dans la première opération (I → II) ce sont peut-être les groupes méthyle qui inversent leurs positions, mais l'hydroxyle peut aussi bien subir l'inversion; en effet l'alcool obtenu par réduction de la *cis*-ββ′-diméthylcyclohexanone IV en solution acétochlorhydrique sous l'influence du platine, se transpose à froid par action du sodium en l'alcool engendré par réduction de cette cétone par le sodium et l'alcool absolu, mais les groupes méthyle de cette cétone (IV) sont hors du champ cétonique, et il a été établi que l'un quelconque de ces deux groupes n'inverse pas sa configuration pour donner la cétone *trans* ([3]).

Enfin les trois alcools ont été convertis en phtalates acides qui ont été saponifiés dans des conditions identiques, ce qui conduit à l'ordre croissant III*a*, II*a*, I*a* des influences stériques. S'il est prévisible que I*a* doit posséder la fonction la plus influencée, il est par contre inattendu que l'hydroxyle de III*a* soit plus réactif que celui de II*a* puisque l'un des groupes méthyle y est encore spatialement voisin de l'hydroxyle.

II. *αα′-diméthylcyclohexanones.* — 1° Des études ont été engagées pour vérifier l'idée suivante : puisque ces cétones *cis* et *trans* se présentent en équilibre, que doit-il advenir de la cétone *trans* active? Ne pourrait-elle pas, à une vitesse plus ou moins grande, du fait de l'équilibre mobile, se convertir en cétone *cis* inactive qui à son tour fournirait la cétone *trans* racémique, c'est-à-dire que le pouvoir rotatoire deviendrait plus ou moins rapidement nul et que la cétone *trans* active ne pourrait pas exister? A cet effet, l'amine *trans* III*b* a été dédoublée par l'acide *d*-tartrique; l'amine active, par l'acide nitreux, a conduit à un alcool actif F 60-61° $(\alpha)=_{578}^{20}+43°, 20'$ dont l'oxydation a fourni une cétone active $(\alpha)_{578}^{25}=+108°, 9'$ dont le pouvoir rotatoire ne s'est pas modifié en l'espace de six mois. La cétone *trans* active a donc une existence propre.

([3]) R. Cornubert et P. Hartmann, *Bull. de la Soc. chim.*, [5], 15, 1948, p. 867.

2° Il fallait alors se demander s'il en était de même de la cétone *trans* racémique. Or l'oxydation de l'alcool III*a* conduit à une $\alpha\alpha'$-diméthylcyclohexanone à caractères particuliers; quel que soit le pH, elle ne donne en effet que l'oxime F 118° de la cétone *trans* alors qu'habituellement l'$\alpha\alpha'$-diméthylcyclohexanone conduit à volonté à l'une ou l'autre oxime F 79° et F 118° suivant les conditions de milieu. Cette unique obtention de l'oxime F 118° corrobore la structure III*a* pour l'alcool de dinitrobenzoate F 98°. De plus cette oxime F 118° engendrée à partir de cette cétone aux propriétés particulières, soumise à l'hydrolyse acide, redonne une cétone aux propriétés classiques, correspondant donc à un équilibre entre les formes *cis* et *trans*. Il fallait par suite penser que l'acide hydrolysant l'oxime, transpose partiellement la cétone *trans* provenant de l'alcool III*a* en cétone *cis*. Il a été en effet vérifié que cette cétone, issue de III*a*, fait aboutir à un nouveau mélange en équilibre sous l'influence de l'acide chlorhydrique dilué froid.

3° Une nouvelle question se posait : l'homogénéité stérique de la cétone issue de III*a* était-elle due à un inhibiteur lié à la méthode de préparation employée, et cette homogénéité se retrouverait-elle en préparant la cétone *cis* par oxydation d'un alcool provenant d'une amine I*b* ou II*b*? En travaillant avec l'amine II*b* on trouve une cétone constituée par un mélange de ses stéréoisomères en équilibre. La cétone *cis* est donc bien plus fragile que la cétone *trans* et ne semble pouvoir exister qu'en équilibre avec elle à la température ordinaire.

4° Enfin la cétone *trans* se combine avec l'aldéhyde benzoïque à — 15° sous l'influence de l'acide chlorhydrique pour donner l'eutectique F 171-174° des deux combinaisons tétrahydropyrannoniques connues; il est probable qu'il y a d'abord transposition de la forme *trans* en forme *cis* puis combinaison de la forme *cis* avec le benzaldéhyde.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'activité décarboxylasique des ferments lactiques acidoprotéolytiques*. Note de M. Costantino Gorini.

J'ai déjà fait connaître que les ferments lactiques acidoprotéolytiques peuvent fonctionner non pas seulement en zone acide, mais aussi en zone alcaline (entre pH 3,5 et pH 9,6). Partant dans la phase hydrolytique, en réaction acide, ils se prêtent à attaquer les protides jusqu'aux aminoacides au moyen des *acidoprotéases* Gorbach [1], qui ont été découvertes premièrement chez mes acidoprotéolytes et qui ensuite ont été trouvées aussi chez d'autres bactéries par Berger, Johnson et Peterson [2]. Au lieu, en réaction alcaline, ces ferments se prêtent, à travers la phase décarboxylasique, à décomposer ultérieurement les aminoacides jusqu'aux amines correspondantes.

(1) *Enzymologia*, 3, 1937, p. 65.

(2) *Journal Bact.*, 36, 1938, p. 521; *Journ. Biol. Chemie*, 124, 1938, p. 395.

Maintenant il me semble intéressant de citer deux travaux qui s'occupent de l'activité décarboxylasique de ces ferments à deux points de vue tout à fait différents : le côté fromager et le côté pathologique.

En 1939, W. Grimmer et Bruno Wauschhum, dans un travail sur la démolition de la tyrosine par diverses bactéries du fromage ont démontré qu'un coccus lactique acidoprotéolytique est capable de produire de la tyramine, tandis que les ferments lactiques de Orla Jensen ne sont pas capables d'arriver à un tel degré de démolition des protides; ils n'engendrent aucun des produits secondaires de désagrégation des aminoacides qui selon eux conditionnent l'arôme des différentes sortes de fromages. Donc ces auteurs sont de l'opinion qu'une maturation exclusive ou même seulement principale par les ferments lactiques de Orla Jensen est invraisemblable ([3]).

En 1948 E. F. Gale a isolé des fèces de petits enfants malades un *Streptococcus liquefaciens* (ferment lactique acidoprotéolytique) qui, ensuite, moyennant une méthode spéciale pour étudier son activité décarboxylasique sur la tyrosine, s'est démontré capable de produire de la tyramine qui serait toxique pour les petits enfants, de sorte que sa présence dans les selles des bébés serait responsable d'une épidémie infantile ([4]) par empoisonnement alimentaire.

Ces deux travaux viennent accroître l'importance de mes ferments et donnent une ultérieure contribution à leur grande diffusion dans la nature et à la question de l'intime parenté entre les ferments lactiques techniques et les médicaux, ainsi que je l'ai fait ressortir dans mes ouvrages précédents, suivant les conditions de vie saprophytiques, parasitiques ou pathologiques ([5]).

CORRESPONDANCE.

M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Collection de travaux de l'Académie internationale d'Histoire des sciences. N° 3. *Timotheus of Gaza on animals. Fragments of a byzantine paraphrase of an animal-book of the 5 th century* A. D. Translation, commentary and introduction, by F. S. Bodenheimer and A. Rabinowitz.

2° *Comunicaciones del Instituto nacional de investigacion de las ciencias naturales*, anexo al Museo argentino de ciencias « Bernardino Rivadavia ». *Ciencias Botanicas.* Tomo I, n° 1.

3° *Revista del Instituto nacional de investigacion de las ciencias naturales. Ciencias botanicas.* Tomo I, n°s 1-4.

([3]) *Milchw. Forsch.*, 20 B., 1939, H. 3, p. 110.

([4]) *Proc. Soc. Applied Bacter.*, 1948, Juli 13.

([5]) *Rend. Ist. Lomb. Sc. Lett.*, 79, 1945-46, p. 309; *Enzymologia*, 12, 1947, p. 82,

4° Sveriges geologiska Undersökning. Ser. Ba NR 14 : *Jordantskarta över södra och mellersta sverige* (3 cartes). Ser. Aa, n° 189 : *Bladet* Falun, III, 0.29 ; n° 190 : *Bladet* Söderfors, IV.0.30 (2 cartes).

RADIOACTIVITÉ. — *Étude du rayonnement électronique de l'ionium par la méthode de la plaque photographique.* Note (*) de Mlle **Georgette Albouy**, Mme **Henriette Faraggi**, MM. **Michel Riou** et **Jean Teillac**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Nous avons repris à l'aide de plaques photographiques sensibles aux trajectoires individuelles d'électrons, l'examen du rayonnement électronique de l'Io. Ce rayonnement, déjà étudié par l'un de nous ([1]) et dû principalement à la conversion interne du rayonnement de 68 keV dans la couche L_1, se compose surtout d'électrons monocinétiques d'énergie 48 keV environ. De plus cette méthode nous a permis de donner, pour ces électrons, une valeur du pouvoir d'arrêt des nouvelles plaques Ilford utilisées. (Nuclear Research type G 5, couche sensible 200^{μ}.)

Nous sommes partis de l'hydroxyde de IoTh préparé par Mme Joliot-Curie. Le mélange IoTh fraîchement purifié en dérivés et contenant 9,1 % d'Io a été mis sous forme de nitrate. Les plaques ont été imprégnées dans 80^{cm^3} d'une solution à 5 % d'acide acétique contenant 3.10^{-6} g de nitrate d'IoTh et séchées. Après quatre jours, elles ont été lavées deux heures, puis développées avec le révélateur I D 19 à 30 % pendant 90 minutes. Les mesures faites sur deux plaques imprégnées et développées de la même façon, mais appartenant à deux lots différents, ont donné les mêmes résultats. L'appareil utilisé pour les mesures était le microscope Vickers à projection, avec objectif apochromatique à immersion, donnant un grossissement global de 2000.

Nous avons mesuré 2991 traces de rayons α que l'on peut attribuer à l'Io avec une erreur inférieure à 5 ‰.

La figure 1 montre la répartition de la longueur des traces; on peut en déduire que le parcours moyen d'un α est de $18^{\mu},81$, l'erreur étant certainement inférieure à $0^{\mu},07$ (erreur sur la mesure et sur le grossissement du microscope). En utilisant le parcours mesuré dans l'air par I. Joliot-Curie et S. T. Tsien ([2]), cette valeur du parcours conduit à un pouvoir d'arrêt de 1660, en bon accord avec les déterminations faites sur les plaques non sensibles aux électrons.

Nous avons observé 276 électrons, l'origine de leur trajectoire étant commune avec celle d'un α; ce chiffre peut être porté à 331 en tenant compte des cas où l'origine commune était moins certaine. Ceci conduit à admettre

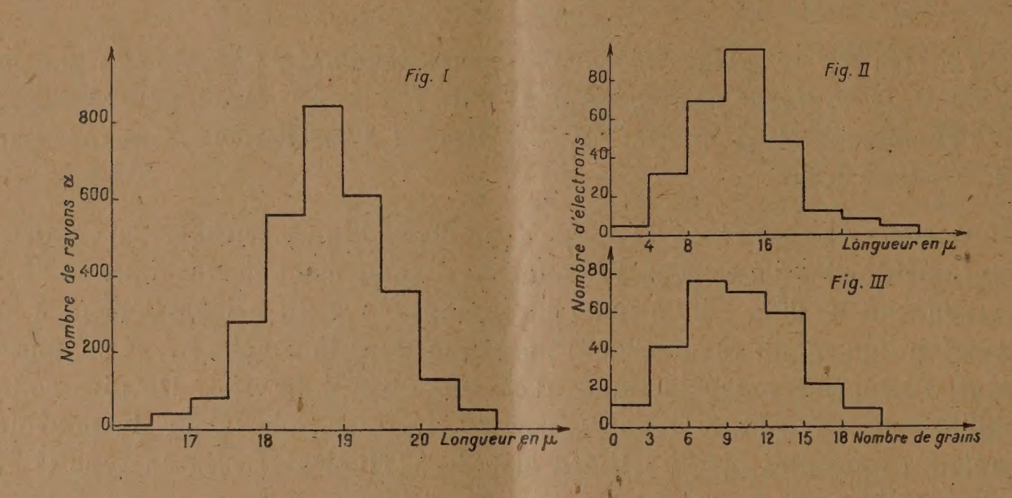
---

(*) Séance du 18 juillet 1949.

([1]) J. Teillac, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1227.

([2]) I. Curie et S. T. Tsien, *Journ. Phys. et Rad.*, 6, 1945, p. 162.

que l'Io émet de 9,3 à 11 électrons par 100 désintégrations. Nous nous sommes attachés dans ces mesures à n'explorer que les régions de la plaque qui présentaient des électrons de fond de façon à éliminer l'éventualité de grosses



variations de sensibilité pour les électrons. Les figures 2 et 3 donnent respectivement les répartitions du parcours mesuré et du nombre de grains pour ces électrons. La valeur moyenne du nombre de grains est de 9 ± 1. Les parcours mesurés sont les parcours projetés, mais ici l'on doit tenir compte, de plus, du rétrécissement de l'épaisseur de la couche sensible dû au fixage et qu'on évalue à 50 %. Si l'on estime que le rapport entre le parcours projeté et le parcours réel des électrons est de 0,82, la valeur moyenne du parcours réel des électrons de 48 keV dans la plaque est d'environ $12^{\mu},5$. Ces valeurs concordent avec celles indiquées par R. H. Herz (3) pour les électrons d'énergie voisine.

Le pouvoir d'arrêt calculé à partir de ce chiffre est de 3200 environ, deux fois plus grand que pour les rayons α.

Le chiffre de 10 ± 1 électrons par 100 désintégrations est en bon accord avec les mesures faites au Wilson (4). D'autre part le nombre de quanta de 68 keV est de 0,6 par 100 désintégrations (4), (5), et la détermination du nombre d'états excités du niveau nucléaire de 68 keV obtenu par structure fine (6) et confirmé par la mesure de l'intensité du rayonnement L (4), (5) est de 25 par 100 désintégrations. Il est peu vraisemblable que l'écart puisse être expliqué par une erreur sur l'évaluation du nombre d'électrons.

---

(3) *Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 478.
(4) I. Curie, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1225.
(5) M. Riou, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 678.
(6) S. Rosenblum, M. Valadares et J. Vial, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1088.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Prépyrolyse et vitesse de pyrolyse de l'acétaldéhyde gazeux.* Note (*) de MM. **Michel Niclause**, **Paul Goldfinger** et **Maurice Letort**, présentée par M. Paul Pascal.

L'un de nous a montré ([1]) que la pyrolyse homogène de CH_3CHO gazeux ($CH_3CHO = CH_4 + CO$) est extrêmement sensible à des traces d'oxygène; par exemple, $1/10^5$ en volume de O_2 suffit, à 477°C, pour doubler la vitesse initiale de cette réaction. Toutefois des distillations répétées sous haut vide et à très basse température permettent d'éliminer cette influence. La vitesse initiale v_0 est alors bien définie et conduit à un ordre de réaction $n_0 = 3/2$ ([2]).

Pease ([3]) a cependant fait observer qu'il est peut-être hasardeux de fonder des conclusions sur une grandeur aussi sensible que v_0 à des traces d'impureté. D'autre part, Morris ([4]) utilisant de l'acétaldéhyde traité en outre à l'hydroquinone, a mesuré des vitesses inférieures à celles de ses prédécesseurs. Les résultats antérieurs ([2]) se rapportaient-ils à un produit encore insidieusement souillé? L'importance dans la cinétique moderne ([5]) de la pyrolyse de CH_3CHO, particulièrement du fait de l'ordre 3/2 qu'elle présente, demandait que l'on réponde à cette question.

Il nous semble que *la pyrolyse elle-même est le moyen le plus sûr d'éliminer toute trace de* O_2 *de* CH_3CHO. Des expériences à 477°C sur de l'acétaldéhyde systématiquement souillé de 1.10^{-6} à $1,7.10^{-4}$ en volume de O_2 ont montré ([1]) en effet que l'influence accélératrice de O_2 disparaît après décomposition de 26 % au plus de CH_3CHO.

Nous avons donc comparé la vitesse de pyrolyse de CH_3CHO, dont une large fraction (30 à 70 % suivant les cas) a été thermiquement décomposée au préalable (*pré-pyrolyse*), à celle d'échantillons purifiés d'après d'autres techniques :

Échantillon A (aldéhyde dit *pur*). — L'acétaldéhyde, préparé par dépolymérisation de paraldéhyde en présence d'une trace de P_4OH_3 et rectifié, est dégazé sous haut vide à —80° puis distillé sous vide entretenu (10^{-4} mm Hg) de —80 à —190°; comme X. Duval l'a observé dans ce laboratoire, le cœur de distillation ainsi recueilli ne colore

---

(*) Séance du 25 juillet 1949.

([1]) M. Letort, *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 1042; 200, 1935, p. 312; *J. Chimie phys.*, 34, 1937, p. 428.

([2]) M. Letort, *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 351 et 1617; *J. Chimie phys.*, 34, 1937, p. 265.

([3]) *Equilibrium and kinetics of gas reactions*, Princeton, 1942, p. 169.

([4]) *J. Am. Chem., Soc.*, 66, 1944, p. 584.

([5]) F. O. Rice et K. F. Herzfeld, *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 284; M. Letort, *J. Chimie phys.*, 34, 1937, p. 355; P. Goldfinger, M. Letort et M. Niclause, volume commémoratif V. Henri, Liége 1948, p. 283.

plus IK. Il est redistillé sous haut vide de 0 à — 80° afin de le séparer du polyacétaldéhyde ([6]).

Échantillon B (aldéhyde dit *traité*). — Il est préparé comme l'échantillon A, mais, entre le dégazage initial à — 80° et la suite du traitement, l'aldéhyde est laissé 48 heures à la température ordinaire au contact d'hydroquinone préalablement dégazée à 10^{-5} mm Hg.

Échantillon C (aldéhyde dit *pré-pyrolysé*). — Une certaine quantité de l'échantillon A est pré-pyrolysé à 500°. Lorsque x % sont décomposés, les gaz de réaction sont évacués à la pompe à diffusion; l'aldéhyde non décomposé, piégé à — 115° ([6]), constitue les échantillons C.

La pyrolyse de ces divers échantillons est faite à 500°C dans une ampoule en pyrex de 145^{cm^3} et de rapport surface/volume voisin de $1,3\,cm^{-1}$. Tant pour les vitesses initiales (tableau ci-dessous) que pour tout le cours de la réaction, *les résultats sont les mêmes*. Ils permettent de construire la courbe $\log v_0 = f(\log p_0)$ qui est une droite de pente $n_0 = 3/2$.

Nature de l'échantillon.	p_0 (mm Hg).	v_0 (mm Hg/min).	Nature de l'échantillon.	p_0 (mm Hg).	v_0 (mm Hg/min).
A...........	205	6,8	A...........	95	2,35
B...........	205	6,8	C (x = 30)...	95	2,3
A...........	327	12,4	A...........	154	4,6
B...........	327	12,4	C (x = 33)...	154	4,6
A...........	451	20,0	A...........	197	6,3
B...........	448	20,0	C (x = 40)...	197	6,3
A...........	69	1,2	A...........	248	9,0
C (x = 60)...	69	1,25	C (x = 32)...	248	9,0

En valeur absolue, nous notons toutefois des différences entre les présentes mesures et celles de nos prédécesseurs [tableau ci-dessous dressé d'après Klute et Walters ([7])] :

v_0 en mm Hg/min, pression initiale $p_0 = 302$ mm Hg, température = 494°C;

v_0 = 7,5 (env.) d'après Morris ([4]) après traitement à l'hydroquinone;
8,5 d'après Letort ([2]);
9,5 d'après le présent travail;
11,5 d'après Klute et Walters ([7]);
12 d'après Morris ([4]) avant traitement à l'hydroquinone;
14,3 d'après Smith ([8]).

Les plus fortes valeurs de ce tableau correspondent vraisemblablement à un produit encore pollué d'oxygène. Un faible décalage entre les échelles de température suffirait à expliquer d'autre part les divergences entre les plus basses valeurs. [3° seulement entre notre échelle et celle de Letort ([2]).]

([6]) A — 123° (point de cristallisation) ou au-dessous, il se forme du polyacétaldéhyde (*cf.* M. Letort, X. Duval et Y. Rollin, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 50).

([7]) *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 552.

([8]) J. R. E. Smith, *Trans. Far. Soc.*, 35, 1939, p. 1328.

En résumé, les présentes expériences sur CH_3CHO absolument débarrassé d'oxygène par pré-pyrolyse confirment les résultats que l'un de nous a publiés ([3]); elles montrent à nouveau que malgré l'extrême sensibilité de la réaction aux traces de O_2, il est possible d'accéder expérimentalement à l'étude de la pyrolyse *pure*. Le traitement à l'hydroquinone préconisé par Morris ([4]) n'ajoute rien à la pureté du produit préparé par la technique des distillations sous haut vide à très basse température (échantillon A).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Amination de la pyridine et quelques-uns de ses homologues méthylés.* Note (*) de MM. **Jean Ploquin** et **Jean Bayard**, transmise par M. Paul Pascal.

La réaction de l'amidure de sodium sur la pyridine suivie d'hydrolyse est bien connue depuis les travaux de Tchitchibabine ([1]) et la synthèse de l'aminopyridine est entrée dans le domaine industriel. Ce n'est pas cependant une réaction simple et Wibaut et Dingemanse ([2]) ont montré que de nombreux autres produits se forment également dans cette réaction, notamment du γγ-dipyridyl. D'autres auteurs ont également insisté sur l'influence de la nature de l'amidure de sodium sur le rendement de la réaction en produit α aminé. Nous avons pensé qu'il serait intéressant de déterminer les meilleures conditions de formation de l'α-aminopyridine, et d'étudier le comportement des homologues de la pyridine dans cette réaction. Ceci présentait pour nous un double intérêt :

a. D'une part on admettait jusqu'alors, à la suite des travaux de Tchitchibabine, que l'amination des homologues conduisait à des dérivés aminés en αα' puis γ suivant que l'une ou l'autre de ces positions était libre ou non, la substitution se produisant d'abord en α puis γ, jamais en β. Or des considérations théoriques développées ailleurs par l'un de de nous ([3]) conduisent à penser que de telles réactions se feront avec des rendements très faibles limités de plus en plus par des réactions de condensation entre radicaux picolyl, lutidyl, etc. Cette concurrence est nette pour les α et γ picoline, la β picoline devant, à peu de chose près, se comporter comme la pyridine (toutes questions stériques mises à part), mais de plus en plus évidente dans les homologues polyméthylés, surtout si les CH_3 sont en ortho ou para par rapport à l'azote.

b. D'autre part on a dit que les accidents survenus dans l'emploi de la sulfapyridine étaient dus à une mauvaise purification de la pyridine au départ, ce

---

(*) Séance du 8 août 1949.

([1]) *J. Chim. Phys. Russe*, 46, 1914, p. 1216.

([2]) *Kominklijke Akademie Van Wetenschappen Te Amsterdam. Proceedings*, vol. XXV, nos 9 et 10.

([3]) Ploquin (à paraître).

qui non seulement abaisse le rendement en aminopyridine mais accumule à côté de ce produit d'autres composés beaucoup plus toxiques.

Nous avons donc d'abord changé l'ordre habituel d'introduction des réactifs, la base pyridique diluée dans le xylène anhydre est chauffée au bain d'huile à 140-145° (température optima d'après la bibliographie et des expériences préalables), puis l'amidure de sodium est introduit peu à peu, en l'absence d'humidité, en suspension très fine dans le xylène anhydre. En opérant ainsi, et non en sens inverse comme le faisait Tchitchibabine, on évite l'action brutale de l'amidure de sodium, initialement en excès, sur la pyridine, ce qui favorisait la formation de goudrons et de produits de condensation. On hydrolyse ensuite par CO_3Na_2 à 10 % et extrait les produits de la réaction de la manière habituelle (xylène, décantation. séchage, distillation sous vide). Nous avons alors étudié l'influence à température constante de la dilution et ceci a confirmé l'idée précédente : il faut ménager la réaction pour avoir un rendement en α aminopyridine correct.

Ces expériences seront développées ailleurs. Quand on s'adresse aux homologues, on obtient très peu de produits $\alpha\alpha'$ ou γ aminés. Par contre, il se forme de plus en plus d'huiles de points d'ébullition élevés, qu'il est très difficile de fractionner par distillation, même sous vide de 2 à 3^{mm}. La teneur en azote des diverses fractions obtenues correspond très sensiblement à des formules du type :

X_2
X_3 X_1
X_4 N —CH_2
[ ]$_n$

où X_1, X_2, X_3, X_4, = H ou CH_3 comme dans la base pyridique initiale. Les fractions de P.E. le plus faible laissent cristalliser en général un chlorhydrate qui se décompose à son point de fusion. Un autre point important à signaler pour comprendre le mécanisme de cette réaction est le suivant. Nous n'avons pas observé de dégagement d'hydrogène lors de l'amination à l'abri de l'humidité; par contre, si on laisse rentrer l'air humide ou bien au moment de l'hydrolyse, on constate, à côté de la formation d'ammoniac à partir de l'excès d'amidure, la présence d'hydrogène dans les gaz dégagés. Nous interprétons donc la réaction de la façon suivante :

+ − − + + N − +NH_2 | Na ⟶ N H NH_2 Na $\xrightarrow{+H_2O}$ N —NH_2 +NaOH+H_2

Les positions $\alpha\alpha'$ et γ du noyau pyridique sont appauvries en électrons, tandis que N (et les positions β accessoirement) sont riches en électrons; NH_2Na se comporte comme un réactif ionique, il se forme un complexe par attraction de l'anion NH_2^- vers les centres pauvres en électrons et du cation

Na^+ vers N. Ceci provoque un relâchement de la liaison fixant l'atome d'hydrogène voisin du NH_2. Si bien qu'à l'hydrolyse il y a libération d'hydrogène et formation de l'α-amino dérivé. Des considérations analogues permettent d'expliquer les faibles rendements en α-amino dérivés et la formation des produits de condensation lorsque ce sont les homologues méthylés de la pyridine qui sont en jeu. On conçoit donc que la purification incomplète de la pyridine limite le rendement en α-aminopyridine et entraîne à la formation de produits lourds vraisemblablement plus toxiques que les dérivés de la pyridine elle-même.

GÉOLOGIE. — *Les lœss autour du Mont-d'Or lyonnais.* Note (*) de MM. **M. Thoral** et **A. Gauthier**, présentée par M. Emmanuel de Margerie.

Autour du Mont-d'Or lyonnais existent d'importants affleurements de lœss considérés comme les témoins d'une couverture plus continue d'âge würmien [1]. D'après Germain [2] le lœss du bassin du Rhône renferme une soixantaine d'espèces qui se répartissent en deux faunes distinctes : l'une, ancienne, est caractérisée par l'abondance de *Succinea oblonga* Drap. et de *Helix arbustorum* Lin. var. *alpicola* Charp., c'est celle du Mont-d'Or et du Plateau bressan; l'autre, plus récente, dans laquelle les deux espèces ci-dessus tendent à disparaître, se trouve dans le Bas-Dauphiné.

En réalité, les choses ne sont pas aussi simples et il est plusieurs lœss autour du Mont-d'Or. Sur le versant oriental, le lœss qui couvre les pentes moyennes descend jusqu'à 20^m environ au-dessus de la Saône; son épaisseur dépasse 12^m à l'Ouest de Collonges : il s'agit du faciès banal à nombreuses Succinées et à poupées près de la base.

Dans la tranchée du Bullion, au Nord de Saint-Germain, les poupées sont cordées, généralement creuses (septaria), peu épaisses, blanches en surface. Depuis les travaux récents, elles ont repris leur évolution : leur surface s'orne d'épines de croissance et il s'y incorpore de petites coquilles actuelles. Près de la gare de Saint-Germain, sous ce lœss, il en est un second plus évolué, ne faisant plus effervescence, renfermant de rares poupées cylindroïdes disposées verticalement. Un lit sableux sépare les deux horizons qui sont à ranger dans le lœss récent.

Sur le versant occidental, on connaît également des placages d'un dépôt

(*) Séance du 18 juillet 1949.

(1) Tang Yuet Suen, *Le lœss de la vallée du Rhône*, Thèse Univ. Lyon, 1934, 162 pages.

(2) L. Germain, *Arch. Mus. Hist. Nat. Lyon*, XI, 1911, 194 pages, 6 planches, 2e Partie.

analogue à celui de Collonges avec poupées et Succinées, mais il est moins épais, rarement dédoublé (environs de la Garde).

A proximité du Mont-d'Or, sur une épaisseur qui peut atteindre 26m (³), au sein d'un lœss apparemment banal mais sans fossiles, on voit de véritables bancs d'une roche tenace, rarement homogène, sorte de calcaire cristallin un peu sableux, très difficile à extraire, nommé régionalement *la ruffe* et, dans les publications géologiques, le *lœss durci*. Entre Limonest et Saint-Didier, les bancs se localisent à des hauteurs assez constantes, les trois inférieurs notamment. Le second, à quelques mètres au-dessus du socle, est fossilifère. Nous avons déjà repéré au moins trois gîtes situés dans des affleurements distincts. Près des Massues et à l'Ouest de la Maison Bröleman, ils nous ont fourni de gros Hélicidés à l'état de moules externes et internes, des Bulimidés, etc., bref, une faunule bien différente de celle du lœss würmien; on n'y retrouve pas les petites Pupes et Succinées, ni les *H. arbustorum*. *A priori*, elle semble très proche de la faune plus ancienne et plus chaude signalée par F. Bourdier dans le lœss durci de la Drôme.

D'autres formations sont à rattacher aux lœss lyonnais. A l'Ouest de Saint-Didier, sous le château de Fromente, des terrassements nous ont montré, sous un lœss d'abord remanié, puis fendillé, de véritables dalles noduleuses, irrégulières, d'un calcaire cristallin tantôt jaune à points bruns, tantôt brun violacé ou noirâtre. Entre les dalles subsiste une marne grise ou verdâtre passant à une fine argile grise. Le tout est affecté d'un plongement de 6° à 8° vers le Nord-Est. Un peu plus à l'Ouest, le lœss à bancs durcis typique repose sur les gneiss.

Dans la carrière de la briqueterie de Champagne, il n'y a plus qu'un limon fendillé, épais de plusieurs mètres, d'une teinte jaunâtre ou légèrement rosée, avec localement des points noirs, quelques grains de quartz roulés, etc., aucune effervescence à l'acide. Il recouvre un cailloutis siliceux entièrement épuisé, appartenant à la terrasse de Champagne (Pliocène supérieur); même les galets de quartz laiteux sont devenus fragiles et rubéfiés à l'intérieur.

Un semblable limon fendillé à points noirs était exploité, il y a quelques années, dans les grandes carrières de Limonest. Comme l'a signalé A. Perrin (*loc. cit.*), à son extrémité Nord-Est il est recouvert par un lœss banal à Succinées et poupées; malheureusement, le contact entre les deux formations n'est plus visible sur les affleurements actuels.

De ces observations et d'autres qui seront développées ailleurs, on peut conclure avec certitude que, sur le versant occidental du Mont-d'Or lyonnais, existent au moins deux lœss d'âge différent. L'un renferme une faune de petits Gastéropodes, des poupées banales : il correspond au lœss récent des auteurs (⁴).

(³) *Études Rhodaniennes*, vol. XXIII, n° 3, p. 176-182.

(⁴) Fr. Bourdier, *La géologie des terrains récents dans l'Ouest de l'Europe*, Bruxelles, 1947, p. 339 et suiv.

L'autre présente des bancs consolidés à sa partie inférieure notamment : c'est le lœss durci à gros Hélicidés et Bulimidés. Nous le croyons bien plus ancien que le premier. Par sa faune, la répétition et l'aspect de ses bancs durcis, son substratum de cailloux siliceux anciens, il offre de singulières analogies avec les lœss durcis de Bogny et de Saint-Vallier dans la Drôme.

Pour l'instant, les limons fendillés nous paraissent être quelque chose de spécial. Il sont également recouverts par le lœss récent mais leurs relations avec la ruffe ne sont pas claires. Il se peut qu'il s'agisse d'une formation encore plus ancienne ou simplement d'un lœss ayant subi un type particulier d'évolution comme celui de Fromente ou celui de la gare de Saint-Germain.

GÉOLOGIE. — *Sur l'existence d'une série à hypersthène au Tanezrouft oriental et dans l'Adrar des Iforas*. Note (*) de M. **Maurice Lelubre**, présentée par M. Albert Michel-Lévy.

L'axe de l'Adrar des Iforas, prolongé au Nord dans le Tanezrouft oriental, est formé de schistes cristallins suggariens plissés, migmatisés et traversés par des granites ([1]). Mais il existe une zone où les roches présentent un faciès très particulier et sont généralement caractérisées par la présence d'hypersthène.

Cette zone s'étend du Nord au Sud du massif, rectiligne, sensiblement parallèle à la discordance pharusienne; large en moyenne d'une quinzaine de kilomètres, elle s'étale au Nord à la hauteur d'I-n-Hihaou, et se réduit au Sud d'I-n-Ouzzal, arrivant même à presque disparaître. On la suit depuis la région Nord-Est d'I-n-Hihaou, au Sud de Nahalet, dans la région de Tekhammalt, à l'Est de Guernène, puis dans toute la vallée de l'Oued I-n-Ouzzal formant le massif de ce nom; elle continue à l'Est de Bouressa et je l'ai retrouvée jusque vers l'Oued Ti-n-Biden, dans l'Adrar des Iforas.

On y trouve des schistes cristallins et des roches intrusives. Sur le terrain, tous présentent un faciès très reconnaissable : teintes généralement sombres, cassure grasse, texture compacte, schistosité mal marquée, structure largement grenue avec tendance fréquente à l'association pegmatitique des éléments.

Les schistes cristallins sont très variés. Les gneiss renferment généralement quartz, microperthite fusiforme, hypersthène, hornblende brune, grenats, etc.; les grenats sont souvent entourés d'une auréole kéliphytique; on trouve de véritables grenatites à gros grenats pœciloblastiques, quartz, plagioclases, phlogopite, hypersthène, rutile, etc. Des leptynites sont formées de quartz,

(*) Séance du 8 août 1949.

([1]) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 694-696.

plagioclases ou microperthite fusiforme, avec accessoirement biotite, ilménite, zircon. Les quartzites sont très largement recristallisées; fréquemment on y rencontre des intercalations de quartzite à magnétite riches en hypersthène et augite. Les cipolins renferment souvent de l'olivine plus ou moins serpentinisée, phlogopite, pléonaste, etc. Les amphibolites sont largement recristallisées et renferment hypersthène et augite. Enfin, des pyroxénites sont riches en diopside, augite, hornblende, pléonaste et apatite.

Parmi les roches intrusives, on trouve une série continue allant des granites à hypersthène (Tekhammalt) aux gabbros à hypersthène.

La présence de l'hypersthène caractérise la plupart de ces roches. Le quartz, quand il existe, est bourré de très fines inclusions en cheveu (rutile) qui lui donnent une teinte bleutée, et est riche en inclusions liquides à libelle mobile. La microperthite fusiforme est constante dans les types orthosiques; l'antiperthite existe, mais plus rarement.

Cette série présente des analogies avec la « série de la Charnockite » de l'Inde, mais elle est plus variée et moins homogène.

Les schistes cristallins considérés ne font pas partie d'une série stratigraphiquement distincte des formations avoisinantes; il n'existe pas non plus de discontinuités tectoniques : on observe un passage progressif aux séries banales, tout au plus peut-on noter parfois des phénomènes d'écrasement en bordure. On peut seulement dire qu'il existe une vaste zone où les roches présentent un faciès particulier, que je propose d'appeler ici *faciès d'I-n-Ouzzal*,

L'étude géologique de ces régions permet de préciser les points suivants :

1° Les phénomènes qui ont donné naissance à ces roches appartiennent au cycle suggarien (Antécambrien inférieur du Sahara central). En effet cette zone qui traverse tout le massif suggarien du Nord au Sud, ne se prolonge pas dans les formations pharusiennes de l'Ahnet situées au Nord. De plus, j'ai retrouvé des galets de ces roches dans les conglomérats de base du Pharusien.

2° La structure géologique de la région n'est pas interrompue, mais simplement brouillée par une recristallisation particulière, ce qui conduit à penser que les phénomènes sont postérieurs aux principales phases de plissement.

3° La disposition rectiligne de cette zone, observable sur plus de 600^{km}, suggère l'existence d'accidents cassants à l'origine. J'ai déjà montré l'existence de tels accidents aux bordures du massif suggarien antérieurement à la transgression pharusienne, accompagnés de venues volcaniques rhyolitiques (²). Ceux qui sont envisagés ici semblent nettement antérieurs et d'un autre ordre, ne s'étant traduits que par l'établissement d'un faciès particulier.

Les observations précédentes montrent que les phénomènes qui ont donné

(²) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 405-406; *C. R. Somm. S. Géol. Fr.*, 1936, p. 110.

naissance aux roches à *faciès d'I-n-Ouzzal* sont postérieurs au métamorphisme général et aux principales phases de plissement suggarien; ils ne paraissent pas liés aux phénomènes migmatiques régionaux, pas plus qu'aux grandes venues granitiques. Ils ne semblent pas explicables par des venues magmatiques; on n'observe que rarement des roches intrusives. Il est par ailleurs difficile d'admettre une liaison avec la composition originelle des sédiments. On est amené à envisager des recristallisations métamorphiques liées à des accidents cassants du substratum qui ont pu favoriser des actions pneumatolytiques.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Obtention de fruits charnus en culture* in vitro. Note (*) de M. **Jean Nitsch**, transmise par M. Joseph Magrou.

La culture de certains organes végétaux *in vitro* est devenue classique, particulièrement dans le cas de racines isolées et d'embryons de graines. Plus récemment, des tiges ont pu, elles aussi, être cultivées sur milieux nutritifs. Par contre, les tentatives faites pour obtenir la croissance *in vitro* d'ovaires de fleurs détachées de la plante ont jusqu'ici échoué.

En vue de résoudre ce problème, des fleurs bien ouvertes de tomate (*Lycopersicon esculentum* Mill.), variété *San José*, ont été excisées de la plante, lavées à l'eau de savon, désinfectées dix minutes à l'hypochlorite de calcium (2 % de chlore libre) et rincées plusieurs fois à l'eau stérile. Ces fleurs ont été plantées sur divers milieux nutritifs solides (1,5 à 2 % de gélose) ou liquides, les fleurs étant alors maintenues hors du liquide par de la laine de verre, de façon que seule l'extrémité du pédoncule floral fut en contact avec la solution.

Le plus simple de ces milieux est celui de Gautheret, légèrement modifié [1]. Sur un tel milieu, les ovaires de tomates ne se développent pas. Par contre, si l'on y ajoute du jus de tomates fraîches, rouges ou vertes [2], les ovaires commencent à grossir au bout d'une huitaine de jours et se transforment en petites tomates qui mûrissent normalement. Les milieux contenant le jus de tomates ont été stérilisés 15 minutes à l'autoclave. Plusieurs observations ont pu déjà être faites sur ces cultures.

(*) Séance du 8 août 1949.

(1) Solution minérale de Knop, diluée de moitié : 1000^{cm^3};
Solution minérale de Berthelot............. 1^{cm^3};
Vitamine B_1.............................. 1^{mg};
Chlorhydrate de cystéine................... 10^{mg};
Saccharose................................ 50^{g}.

(2) 1000^{g} de tomates finement broyées sont mélangés à 1000^{cm^3} du milieu de Gautheret modifié, et le tout est filtré sur laine de verre.

1° Le diamètre des tomates a été mesuré à intervalles réguliers. La courbe de croissance ainsi obtenue est du même type que celle qui a été donnée par Judkins ([3]) pour les tomates attachées à la plante. Vers le 30ᵉ jour, après le plein épanouissement de la fleur, les tomates *in vitro* commencent à rougir, puis elles mûrissent en même temps que celles qui ont été laissées sur la plante;

2° Les tomates qui ont été obtenues *in vitro* étaient parthénocarpiques, probablement parce que la fécondation n'avait pas eu lieu. Les plantes-mères étaient cultivées en serre où la pollinisation se faisait mal. D'autre part, le désinfectant employé a pu tuer les tubes polliniques dans le style;

3° Dans certains cas, des racines apparaissent sur le pédoncule floral, ce qui n'a été signalé que rarement, hormis chez *Opuntia* ([4]). Au moment où elles se développent, la croissance du fruit semble se ralentir. Elle reprend normalement par la suite. Les besoins nutritifs de ces racines sont différents de ceux de l'ovaire. En effet, nous avons pu obtenir la formation et la croissance de racines sur le pédoncule floral en employant un milieu ne contenant pas de jus de tomate ([5]). Les racines apparaissaient à l'obscurité mais non à la lumière, probablement à cause de la destruction de la vitamine B_2 dans le dernier cas;

4° L'action du jus de tomate est à l'étude. Les premières petites tomates que nous avons obtenues avec un milieu entièrement synthétique contenant de l'acide β-naphthoxyacétique (1^{mg} par litre) semblent indiquer qu'il est possible d'obtenir la croissance de tomates au moyen d'un dosage judicieux de corps connus. Il est néanmoins intéressant de noter que, le plus souvent, les extraits de plantes fraîches se révèlent toxiques pour les tissus cultivés *in vitro*. Dans le cas présent, cette toxicité, si elle existe, est très atténuée.

En résumé, ces recherches montrent qu'il est possible d'obtenir *in vitro* des fruits à partir de fleurs séparées de la plante. Nous nous proposons d'étudier l'action du jus de tomate et d'étendre ces résultats à d'autres fruits.

([3]) *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.*, 37, 1939, p. 891-894.

([4]) R. Bouillenne et F. Went, *Annales du Jardin Botanique de Buitenzorg*, 43, 1933, p. 144.

([5]) Milieu de Gautheret modifié, sans cystéine, avec l'addition de vitamine A (1^{mg},5 par litre); vitamine B_2 (1^{mg} par litre; niacine (10^{mg} par litre); L-tryptophane (10^{mg} par litre). L'acide alpha-naphtalène acétique, substitué au tryptophane, produit les mêmes effets.

BIOLOGIE. — *Enregistrement graphique de la concentration d'un produit radioactif dans les liquides de l'organisme à l'aide d'un intégrateur mécanique.* Note (*) de MM. **François Morel** et **François Serrell**, présentée par M. Robert Courrier.

Le problème se pose souvent en radiobiologie de mesurer le taux de variation dans le sang d'un élément radioactif après son introduction dans l'organisme. La méthode des prélèvements biologiques est rendue parfois très difficile quand les variations de concentration s'effectuent dans un temps court; elle est toujours longue et laborieuse si l'on désire déterminer avec précision un taux de décroissance.

Devant ces difficultés, nous avons été conduits à mettre au point une méthode permettant l'enregistrement direct et automatique des variations de concentration dans un milieu liquide, au moment même où elles se produisent. Elle consiste, comme l'ont proposé aussi tout récemment M. Reiss, F. E. Badrick, J. M. Halkerston et J. H. White (¹), à faire circuler le liquide dans un tube en matière plastique (*telcothène*) enroulé autour du compteur de Geiger-Muller. Pour le sang, par exemple, on réalise une dérivation carotido-jugulaire de la circulation à l'aide d'un tube choisi de telle sorte que la chute de pression entre ses extrémités et le débit qui le traverse correspondent aux conditions physiologiques. Le volume de liquide entourant le compteur est faible et constant; les variations de radioactivité mesurées correspondent exactement aux variations de concentration de l'élément marqué. Quant à l'enregistrement graphique, il consiste à ramener au zéro, toutes les 1000 impulsions, un style inscripteur qui se déplace verticalement à vitesse constante en fonction du temps. Le dispositif, rappelant de loin celui du *Pulszeitschreiber* de Fleisch (²), est réalisé par un embrayage électromagnétique, la remise à zéro étant commandée par le numérateur du compteur. Un système de double débrayage réduit au minimum le temps de chute du dispositif. Le rapport des vitesses verticale et horizontale est constant (10). La hauteur de chaque trait correspond au temps pour 1000 impulsions, soit l'inverse de la concentration. La courbe obtenue en joignant les sommets de tous les traits en représente les variations en fonction du temps.

(*) Séance du 8 août 1949.

(¹) *Biochemical Journal*, 44, 1949, p. 255.

(²) *Zeitschrift für die gesamte experimentelle Medizin*, 72, 1930, p. 384.

Nous joignons ci-contre deux courbes expérimentales à titre d'exemple. La première montre la décroissance d'un échantillon de radioiode ${}^{128}_{53}I$ de période

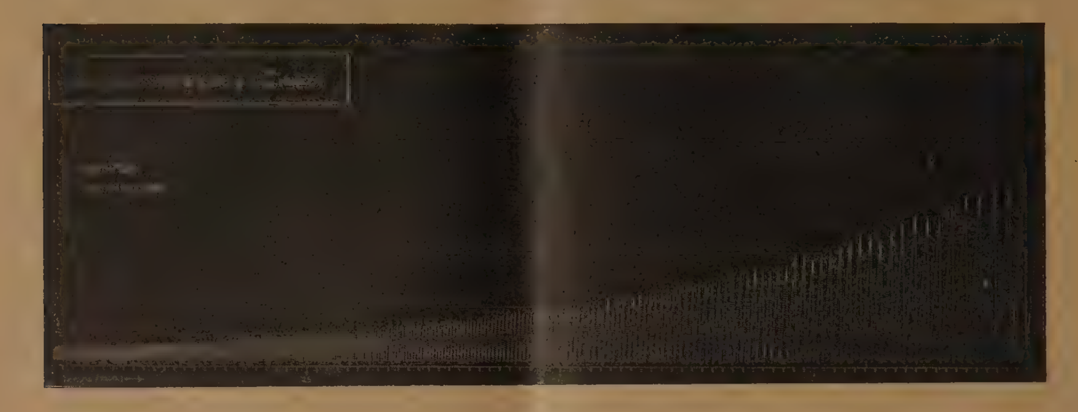


Fig. 1.

25 min enregistrée sans discontinuer pendant 4 périodes. La seconde présente les variations de concentration de Na*Cl dans le sang du Lapin pendant les

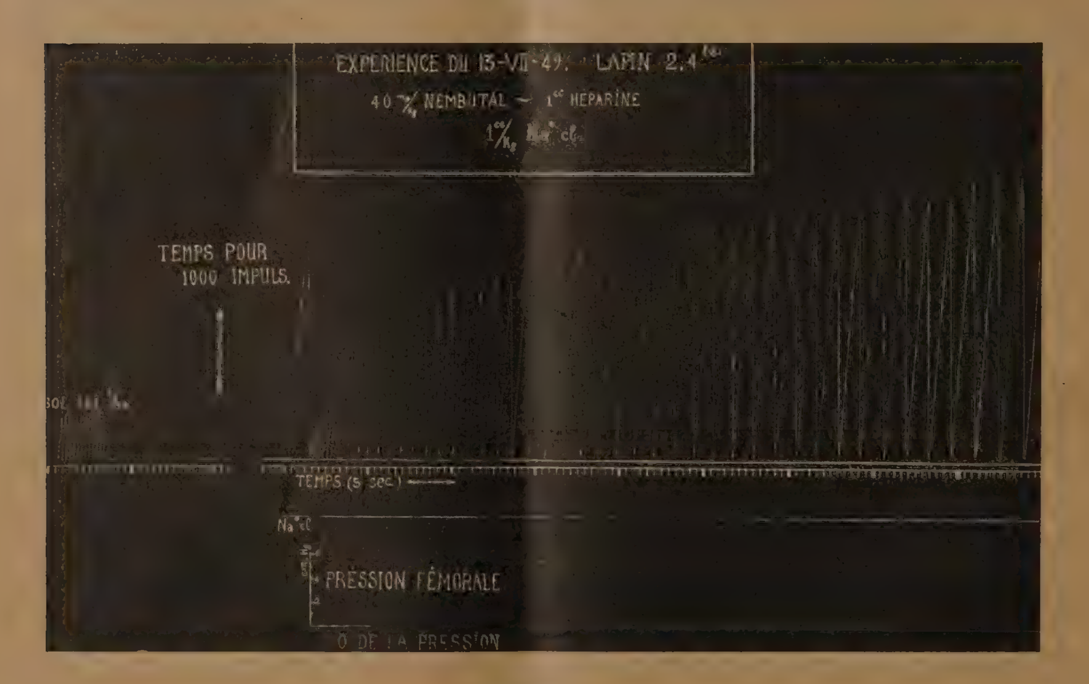


Fig. 2.

minutes qui suivent immédiatement son injection intraveineuse (1^{cm^3} de Na*Cl à 7 %). L'analyse mathématique de ces courbes donne des résultats superposables à ceux que nous avons obtenus avec la méthode des prélèvements

biologiques ([3]). L'appareil que nous présentons a été réalisé avec l'aide du Commissariat à l'Énergie atomique; il fonctionne au laboratoire d'endocrinologie du Collège de France.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Inhibition de la synthèse de l'acétylcholine par le* D-[2-(*pantoylamino*) *éthylsulfono*] 4-*nitroanilide. Rétablissement de cette synthèse par le coenzyme* A. Note de MM. **Georges-N. Cohen**, **Bruno Minz** et Mme **Germaine Cohen-Bazire**, présentée par M. Robert Courrier.

Cohen et Cohen-Bazire ont montré que le D-[2-(pantoylamino) éthylsulfono] 4-nitroanilide inhibe la synthèse d'acide butyrique à partir de pyruvate par les suspensions lavées de *Clostridium saccharobutyricum* GR_4. Cette synthèse est rétablie par le coenzyme A ([1]).

Nous avons montré d'autre part que la pantoyltaurine inhibe la synthèse du coenzyme A à partir de ses constituants par les suspensions lavées de *Cl. saccharobutyricum* GR_4 ([2]) et par l'intestin thyroxiné de Lapin ([3]), ([4]). La pantoyltaurine est inactive en présence de coenzyme A préformé (*Cl. saccharobutyricum*, intestin normal). Le nitroanilide de la pantoyltaurine, par contre, se comporte non comme un inhibiteur de la synthèse du coenzyme A, mais comme un inhibiteur de son action.

Il nous a paru intéressant de rechercher si le nitroanilide de la pantoyltaurine était susceptible d'agir comme antagoniste de l'action du coenzyme A vis-à-vis de la synthèse de l'acétylcholine réalisée par le couple adrénaline-choline sur l'intestin de Lapin.

Nos expériences portent sur l'intestin de Lapin normal. Comme il ressort de la figure ci-après, le D-[2-(pantoylamino) éthylsulfono] 4-nitroanilide inhibe fortement la synthèse de l'acétylcholine. Cette inhibition persiste après plusieurs lavages de la préparation. La synthèse d'acétylcholine n'est partiellement rétablie que par addition de coenzyme A et n'est pas modifiée par l'addition de pantothénate ou de glutamate, parties constituantes de ce

---

([3]) F. Morel et M. Marois, *C. R. Soc. Biol.*, 142, 1948, p. 1366.

([1]) G.-N. Cohen et G. Cohen-Bazire, *Ann. Inst. Pasteur* (sous presse).

([2]) G.-N. Cohen, G. Cohen-Bazire et B. Minz, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 260.

([3]) G.-N. Cohen et B. Minz, *C. R. Soc. Biol. Paris*, séance du 25 juin 1949.

([4]) B. Minz et G.-N. Cohen, *C. R. Soc. Biol. Paris*, séance du 25 juin 1949.

coenzyme (5), (2, (6). Cet intestin se comporte donc après action du nitroanilide comme un intestin d'un animal éthyroïdé : nous avons montré en effet (3), (4) que ce dernier n'est susceptible d'engendrer une synthèse d'acétylcholine qu'en présence de coenzyne A entier.

La sensibilité de divers intestins au nitroanilide de la pantoyltaurine est variable. Dans l'expérience décrite, l'inhibition est causée pour une concentration de ce corps dans le Tyrode égale à 10^{-4} M. Dans d'autres



a *b* *c* *d*

Intestin de Lapin. Actions du couple adrénaline-choline (concentrations finales dans le Tyrode : pour l'adrénaline : 10^{-8} M; pour la choline : 10^{-5} M). *a*. seul; *b*. en présence de D-[2-(pantoylamino) éthylsulfono] 4-nitroanilide 10^{-4} M; *c*. seul, après 4 lavages; *d*. en présence de 16 unités de coenzyme A correspondant à 11,2 μg de pantothénate combiné.

cas, nous avons obtenu une inhibition totale pour une concentration de 5.10^{-4} M.

L'effet inhibiteur de ce composé est nettement diminué si on le fait agir simultanément avec une quantité convenable de coenzyme A, active par elle-même sur le fragment d'intestin.

Le D-[2-(pantoylamino) éthylsulfono] 4-nitroanilide se comporte donc

(5) F. Lipmann, N. O. Kaplan, G. D. Novelli, L.-C. Tuttle et B. M. Guirard, *J. Biol. Chem.*, 167, 1947, p. 869.

(6) B. Minz, G.-N. Cohen et G. Cohen-Bazire, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 389.

vis-à-vis de la synthèse de l'acétylcholine par l'intestin de Lapin comme dans le cas de la fermentation butyrique, en analogue antagoniste du coenzyme A.

La séance est levée à $15^h 40^m$.

L. B.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 8 juin 1949.)

Note présentée le 30 mai 1949, de MM. *Daniel Schwartz* et *Jean Cuzin*, Croissance comparée de deux parcelles en culture; application à l'étude des engrais :

Page 1821, ligne 28, *au lieu de* une à deux fois plus grande, *lire* 1,15 fois plus grande.

(*Comptes rendus* du 18 juillet 1949.)

Note présentée le 20 juin 1949, de MM. *Hubert Forestier* et *Jean-Pierre Kiehl*, Étude de réactions entre oxydes solides dans le vide :

Page 199, 4e ligne, *au lieu de* Après 2 minutes de recuit sous la pression de 6.10^{-6} mm Hg, la majeure partie du ferrite est combinée, *lire* Après 2 minutes de recuit sous la pression de 6.10^{-6} mm Hg, la majeure partie du ferrite formé pendant le dégazage est combinée.